

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-214101

(43)Date of publication of application : 24.08.1993

(51)Int.Cl.

C08G 73/16
G02F 1/1337
G11B 5/31
H01L 21/30
H01L 21/312
H05K 1/03

(21)Application number : 04-020963

(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.02.1992

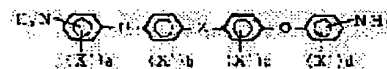
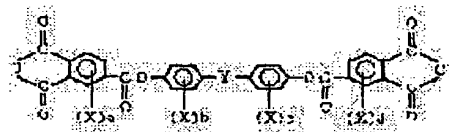
(72)Inventor : YOKOKURA HISAO
INOUE KEIKO
NAKADA TADAO
KONDO KATSUMI
OHARA SHUICHI
HASEGAWA SHINJI

(54) THERMOPLASTIC POLYESTER-IMIDE AND ELECTRONIC PART AND DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject polyester-imide which is a polymer of a specific tetracarboxylic acid anhydride and a diamine, excellent in low temperature curability, etching properties and heat resistance and useful as electronic parts, etc.

CONSTITUTION: The objective polyester-imide is a polymer of (A) a tetracarboxylic acid of formula I [Y is formula II (R1 is 7-18C alkyl; R3 is 1-18C alkyl), etc.; X is 1-4C alkyl; (a) to (d) are 0-2] such as 2,2-bis[4-(3,4- dicarboxybenzoyloxy)phenyl]nonane and (B) a diamine of formula III (Z is O, CO, CO2, etc.; X' is halogen or 1-4C alkyl) such as 2,2-bis[4-(p-aminophenoxy) phenyl]ether.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-214101

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 73/16	NTK	9285-4J		
G 0 2 F 1/1337	5 2 5	9225-2K		
G 1 1 B 5/31		F 7247-5D		
H 0 1 L 21/30		A 7352-4M		
		D 7352-4M		

審査請求 未請求 請求項の数15(全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-20963	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成4年(1992)2月6日	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
		(72)発明者	横倉 久男 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	井上 桂子 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74)代理人	弁理士 高橋 明夫 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑型ポリエステルイミドとそれを用いた電子部品および電子装置

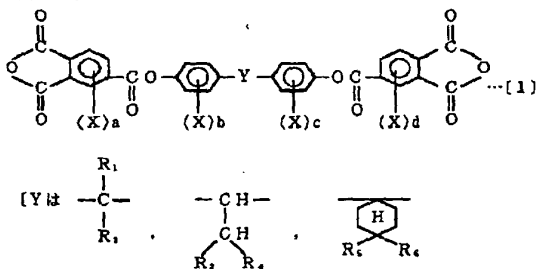
(57)【要約】

成物の重合体からなるポリエステルイミド。

【目的】各種電子装置用の低温短時間硬化型ポリエステルイミドの提供。

【構成】一般式〔1〕

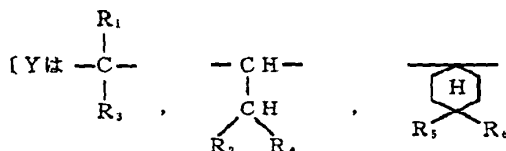
【化5】



(但し、 R_1 は炭素数7～18、 R_2 は炭素数5～18のアルキル基、 R_3 、 R_4 は炭素数1～18のアルキル基、 R_5 、 R_6 は水素または炭素数1～18のアルキル基)を示し、Xは炭素数1～4のアルキル基で、a、b、cおよびdは0、1または2の整数を示しこれらは同じでもよい。)で表わされるテトラカルボン酸とジアミンの組

*【化1】

*

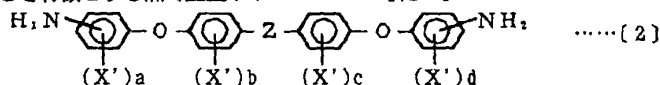


※テルイミド。

【請求項２】テトラカルボン酸が、前記一般式〔１〕で示されるテトラカルボン酸５～９５モルに対し他のテトラカルボン酸９５～５モル含むことを特徴とする請求項１に記載の熱可塑性ポリエステルイミド。

【請求項3】前記ジアミンが一般式(2)

【化2】


$$[Z \text{ は、} -O-, -CO-, -CO_2-, -, -\overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{R_2}{|}}{C}}-$$

【請求項6】透明電極を有し少なくとも一方が透明な一対の基板間に、旋光性物質が添加され正の誘電異方性を示すネマチック液晶が挟持され、該液晶のツイスト角が240度以上であるスーパーツイスト型液晶表示装置で 50

【請求項7】透明電極を有し少なくとも一方が透明な一対の基板間に、旋光性物質が添加され正の誘電異方性を示すネマチック液晶が挟持され、該液晶のツイスト角が240度以上であるカラー液晶表示装置であって、透明電極とカラーフィルタ間のオーバーコート膜が前記一般式〔1〕で示される熱可塑性ポリエステルイミドから成ることを特徴とするカラー液晶表示装置。

【請求項9】半導体素子とその表面に絶縁層を介して配線が設けられた半導体装置であって、前記絶縁膜が前記一般式〔1〕で示される熱可塑性ポリエステルイミドであることを特徴とする半導体装置。

【請求項10】半導体素子の表面に設けられた α 線遮蔽層が、前記一般式〔1〕で示される熱可塑性ポリエステル

ルイミドであることを特徴とする半導体素子。

【請求項11】絶縁基板上に設けた下部磁性体層、該下部磁性体層上に絶縁層により絶縁された上部磁性体層、前記絶縁層中に設けた導体層を有する薄膜磁気ヘッドであって、前記絶縁層が前記一般式〔1〕で示される熱可塑型ポリエステルイミドであることを特徴とする薄膜磁気ヘッド。

【請求項12】基板に搭載された半導体素子とキャリアフィルムの回路と接続する配線、該配線を絶縁する層間絶縁層を有する半導体装置であって、前記層間絶縁層が前記一般式〔1〕で示される熱可塑型ポリエステルイミドであることを特徴とする半導体装置。

【請求項13】磁性基板上に設けた導体パターン、該導体パターンと上部磁性体パターン間を絶縁する絶縁層を有する磁気バブルメモリ装置であって、前記絶縁層が前記一般式〔1〕で示される熱可塑型ポリエステルイミドであることを特徴とする磁気バブルメモリ装置。

【請求項14】セラミックス基板上に薄膜絶縁層を介して金属配線が設けられた高密度セラミックス配線板であって、前記薄膜絶縁層が前記一般式〔1〕で示される熱可塑型ポリエステルイミドであることを特徴とする高密度セラミックス配線板。

【請求項15】フレキシブル基板とその上に金属配線が設けられたフレキシブルプリント板であって、前記基板が前記一般式〔1〕で示される熱可塑型ポリエステルイミドであることを特徴とするフレキシブルプリント板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な熱可塑型ポリエステルイミドとそれを用いた電子部品および電子装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、各種の電子装置および該部品の絶縁層、バッファコート膜等にテトラカルボン酸二無水物とジアミンを重縮合して得られる耐熱性の優れたポリイミドが用いられている。

【0003】また、液晶表示素子の配向膜として、例えば、ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル縮合のポリイミド（特公昭55-1018号公報）膜をはじめ、表示素子の透明性あるいは液晶の高ブレイク角の要求から、これを目的とするポリイミドが提案されている（特開昭63-259515号、特開昭64-25126号、特開昭62-26282

9、特開昭64-25127、特開昭62-127827、特開昭62-174725、特開平2-210328公報）。また、半導体装置等の多層配線用絶縁膜にも同様に種々のポリイミドが提案されている（特開昭50-8469号、特開昭50-6279号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ポリイミド膜の硬化（イミド化率90%以上）には、通常、高温（250℃以上）で長時間（30分以上）の加熱が必要である。また、硬化後のポリイミドは一般に不融不溶であるため、一旦形成された皮膜はアルカリ溶液等を用いてエッチングしようとしても容易でない。しかし、近年の各種電子装置の絶縁等には、低温、短時間で硬化し、エッチングの容易なポリイミドが要求されている。

【0005】例えば、液晶表示装置において表示素子の大画面、高密度化に伴い、該素子の基板も大型化し高い精度のものが要求されるためにますます高価になっている。該基板のカラーフィルタまたはオーバーコート膜としてこれまでポリイミド膜を適用した場合、該膜の不良が発生しても容易に剥離することができず、従って基板の再使用（repair）の容易性が重要課題になってきている。その他、半導体装置等の分野でも配線の微細化に伴い、絶縁層として使用するポリイミドの高温硬化による配線のストレスマイグレーション（材料の熱膨張係数の差によって生ずる熱応力に基づくクラックや断線等）の発生が問題となる。

【0006】本発明の目的は、低温（220℃以下）で短時間（10分以下）硬化することができ、エッチングも容易な新規な熱可塑型ポリエステルイミドを提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、前記ポリエステルイミドを用いた電子部品および電子装置を提供することにある。

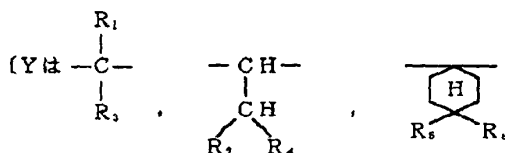
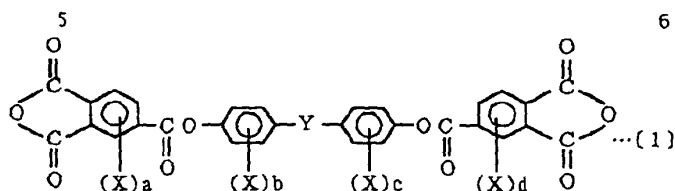
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、ビス〔4-（ジカルボキシベンゾイルオキシ）フェニル〕型のテトラカルボン酸の中央連結基に、特定のアルキル基からなるフレキシブルチエーンを導入することにより前記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。本発明の要旨は次のとおりである。

【0009】（1）一般式〔1〕

【0010】

【化3】



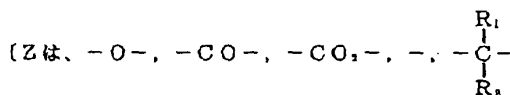
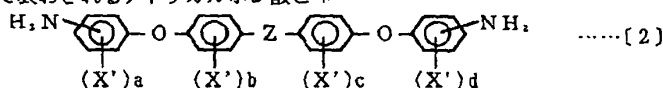
【0011】(但し、 R_1 は炭素数7~18、 R_2 は炭素数5~18のアルキル基、 R_3 、 R_4 は炭素数1~18のアルキル基、 R_5 、 R_6 は水素または炭素数1~18のアルキル基)を示し、 X は炭素数1~4のアルキル基で、 a 、 b 、 c および d は0、1または2の整数を示しこれらは同じでもよい。)で表わされるテトラカルボン酸と*

*ジアミンの組成物の重合体である熱可塑性ポリエステルイミド。

【0012】(2) また、前記ジアミンが一般式(2)

【0013】

【化4】



【0014】(但し、 R_1 、 R_2 はアルキル基、パーフルオロアルキル基)を示し、 X' はハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基で、 a 、 b 、 c および d は0、1または2の整数を示しこれらは同じでもよい。)で表わされるジアミンである前記(1)に記載の熱可塑性ポリエステルイミド。

【0015】(3) テトラカルボン酸が前記一般式(1)で示されるテトラカルボン酸5~95モルと他のテトラカルボン酸95~9モル含むものである。また、ジアミンが前記一般式(2)で示されるジアミン5~95モルと他のジアミン95~5モル含むものである。

【0016】前記の重合体を各種電子装置、例えば、液晶表示装置の配向膜に用いることにより、耐熱性が低いカラーフィルタやオーバーコート膜を用いることができ、また、特性の点でも輝度ムラが改良される。更にまた、基板の再生、エッチングも著しく容易にできる。

【0017】また、半導体装置の絶縁膜等に使用しても、硬化温度が低いのでアルミ配線層に加わる熱応力が小さいために、ストレスマイグレーション等の発生を抑制できる。

【0018】前記重合体を液晶表示装置の配向膜として、液晶分子のプレチルト角を高めるためには、前記一般式(1)で示されるテトラカルボン酸の R_3 の炭素数が7以上のものを用いることが望ましい。

【0019】前記一般式(1)で示されるビス[4-(ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]型のテトラカルボン酸としては、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]ノナン、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]デカン、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]トリデカン、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]テトラデカン、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]ペンタデカン、1,1-ビス[4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]-2-メチルデカン、1,1-ビス[4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]-2-メチルオクタン、1,1-ビス[4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]-2-エチルペンタデカン、2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]ドデカン、2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]デカン、2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]トリデカン、2,2-ビス[3,5-ジエチル-4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル]ペンタデカン、1,1-ビス

〔4- (3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ) フェニル〕シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4- (3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ) フェニル〕プロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス〔4- (3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ) フェニル〕ヘプチルシクロヘキサン等の二無水物またはカルボン酸がある。これらは上記ビス〔4- (ジカルボキシベンゾイルオキシ) フェニル〕型以外のテトラカルボン酸にモル比で5~95配合して使用するのがよい。95モルより多くなると重合度が上がりにくいと云う問題がある。

【0020】前記ビス〔4- (ジカルボキシベンゾイルオキシ) フェニル〕型以外のテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸、メチルピロメリット酸、ジメチルピロメリット酸、ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、5, 5'-ジメチル-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、p- (3, 4-ジカルボキシフェニル) ベンゼン、2, 3, 3', 4'-テトラカルボキシジフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2, 3, 3', 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4'-テトラカルボキシナフタレン、1, 4, 5, 7-テトラカルボキシナフタレン、1, 2, 5, 6-テトラカルボキシナフタレン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、2, 3, 3', 4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、2, 2-ビス〔3, 4-ジカルボキシフェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル〕トリデカン、2, 2-ビス〔3, 4-ジカルボキシフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、3, 4, 9, 10-テトラカルボキシペリレン、ブタンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-エチレングリコールビス(フェニル)テトラカルボン酸、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸などの二無水物またはカルボン酸等がある。

【0021】一方、前記一般式〔2〕で示されるジアミンの具体例としては、2, 2-ビス〔4- (p-アミノフェノキシ) フェニル〕エーテル、2, 2-ビス〔4- (p-アミノフェノキシ) フェニル〕ケトン、2, 2-ビス〔4- (p-アミノフェノキシ) フェニル〕エステル、2, 2-ビス〔4- (p-アミノフェノキシ) フェニル〕スルホン、2, 2-ビス〔4- (m-アミノフェノキシ) フェニル〕スルホン、2, 2-ビス〔4- (p-アミノフェノキシ) フェニル〕ビフェニル、2, 2-ビス〔4- (p-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4- (p-アミノフェノキシ) フェニル〕ペンタン、2, 2-ビス〔4- (p-アミノフェノキシ) 50

フェニル〕オクタン、2, 2-ビス〔4- (p-アミノフェノキシ) フェニル〕トリデカン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔3, 5-ジブromo-4 (4-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパン、1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-3, 3-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕ペンタン、1, 1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロ-2, 2-ビス〔4-アミノフェニル〕ブタン等がある。

【0022】また、前記以外のジアミンの具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ジアミノジフェニルプロパン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、ジアミノターフェニル、1, 4-ビス〔4-アミノフェノキシ〕ベンゼンなどの芳香族ジアミン、ジアミノジシクロヘキシルエーテル、ジアミノシクロヘキサンなどの脂環式ジアミン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタンなどの脂肪族ジアミン、ジアミノシロキサン、ジアミノシラン等がある。

【0023】本発明において、前駆体ワニスの合成法は一般的にはN-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと云う)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド、硫酸ジメチル、スルfolan、ブチラクトン、クレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール、シクロヘキサノン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトフェノンなどの溶媒中で、-20~+200℃で行なうことができる。

【0024】該前駆体ワニスとしては、完全なポリアミク酸あるいはその誘導体以外にイミド化がある程度進行したものでもよい。また、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムアルコレート、アルミニウムキレート、ジルコニウムキレート、アルミニウムアセチルアセトンなどの表面処理剤を前駆体ワニス中に混合、反応することができる。

【0025】また、前駆体ワニスの流動性、硬化物の熱膨張係数、弾性率、誘電率、屈折率等の調節のために、無機質または有機質の粉末、繊維等を本発明の目的を失わない範囲で混合して用いてもよい。

【0026】該ポリエステルイミド前駆体膜の形成は、一般的なスピニングコート、あるいは、印刷等によって行うことができる。

【0027】前記一般式〔1〕のテトラカルボン酸は、通常のエポキシ樹脂の硬化剤、可塑剤、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、感光性樹脂等の様々分野に応用することが可能である。

【0028】

【作用】本発明の熱可塑性ポリエステルイミドは、テトラカルボン酸とジアミンの両者が、ビス〔4-（ジカルボキシベンゾイルオキシ）フェニル〕型の基本骨格を有するため、従来のポリイミドに比べてフレキシブルなコンフォメーションを有する。そして、テトラカルボン酸の中央結合基Yの分子短軸方向にも、長鎖のアルキル基を導入したことによって、更にポリマのフレキシブルな性質が高まると共に、ガラス転移温度も低下し、そのために低温硬化性とエッチング性が優れているものと考え

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。

【0030】〔実施例 1〕合成した2, 2-ビス〔4-（3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ）フェニル〕トリデカン二無水物を0.2モル%、ピロメリット酸二無水物を0.8モル%、1, 6-ヘキサメチレンジアミンを0.8モル%および2, 2-ビス〔4-（p-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンの0.2モル%をNMP中で5℃、10時間反応させポリエステルイミド前駆体ワニスを作成した。得られた前駆体ワニスの還元粘度 η_{sp}/c は0.35 dl/g（0.5重量%, NMP溶液, 25℃）であった。

【0031】なお、前記の2, 2-ビス〔4-（3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ）フェニル〕トリデカン二無水物のIRスペクトルを図1に示す。2920 cm⁻¹、2840 cm⁻¹にアルキル基に基づく吸収が、また、1730 cm⁻¹、1780 cm⁻¹、1850 cm⁻¹にカルボニル基に基づく吸収が見られる。

【0032】前記ポリエステルイミド前駆体ワニスを濃度5重量%に希釈後、基板の透明電極上にSiO₂-TiO₂無機膜を形成した面上にスピンコートし、220℃、10分間熱処理して500Åのポリエステルイミド膜を形成した。該基板によって挟持する液晶分子のツイスト角を260度にするために、上記の上下基板をそれぞれ所定の角度でラビングし、該基板間にスペーサを挟んで基板ギャップ6.5μmの液晶セルを組立てた。該セルにビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステルシクロヘキサン系液晶、フェニルシクロヘキサンメチルエーテル系液晶を主成分とするネマチック液晶に旋光性物質（メルク社製：S811）を0.5重量%添加した液晶材料を真空封入した。

【0033】該液晶セルのしきい値電圧の周波数変化（30Hz/500Hz）を測定したところ0.99の値を示し、輝度ムラが低減された。また、ポリエステルイミド膜が不良な基板は、アルカリ溶液中で5分間エッチングしてポリエステルイミド膜を除去し、基板を再生した。

【0034】〔実施例 2〕合成した1, 1-ビス〔4

（3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ）フェニル〕シクロヘキサン二無水物を0.8モル%、ピロメリット酸二無水物0.2モル%および1, 8-ジアミノヘキサンを0.8モル%、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンを0.2モル%をジメチルアセトアミド中で20℃、15時間反応させポリエステルイミド前駆体ワニスを作成した。得られた前駆体ワニスの還元粘度 η_{sp}/c は0.33 dl/g（0.5重量%, NMP溶液, 25℃）であった。

【0035】なお、前記の1, 1-ビス〔4-（3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ）フェニル〕シクロヘキサン二無水物のIRスペクトルを図2に示す。2930 cm⁻¹、2850 cm⁻¹にアルキル基に基づく吸収が、また、1730 cm⁻¹、1780 cm⁻¹、1860 cm⁻¹にカルボニル基に基づく吸収が見られる。

【0036】前記ポリエステルイミド前駆体ワニスを濃度3重量%に希釈後、図3に示すカラー液晶表示装置の酸化インジウム透明電極4上に該溶液をスピンコートして、200℃で10分間熱処理し、400Åのポリエステルイミド膜5を形成した。その後、液晶分子のツイスト角を240度にするために、上下基板1をそれぞれ所定の角度でラビングを行い、該基板間にスペーサを挟んでギャップ7.0μmの液晶セルを組立てた。該セルに前記実施例1と同じ液晶材料を真空封入した。

【0037】耐熱性が低い染料カラーフィルタを用いても前記ワニスの焼付け温度が200℃と低温であるため、該フィルタは劣化退色することなく、また、セル特性もしきい値電圧の周波数変化（30Hz/500Hz）が0.99の値を示し、輝度ムラの低減を図ることができた。また、ポリエステルイミド膜が不良な基板は、アルカリ溶液中で5分間エッチング除去して該ポリエステルイミド膜を除去し、基板を再生した。

【0038】〔実施例 3〕合成した2, 2-ビス〔3, 5-ジメチル-4-（3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ）フェニル〕ドデカン二無水物を0.7モル%、2, 2-ビス〔3, 4-ジカルボキシフェニル〕ヘキサフロプロパン二無水物を0.3モル%および2, 2-ビス〔4-（4-p-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンを0.7モル%、ジアミノシロキサンを0.3モル%をジメチルアセトアミド中で50℃、12時間反応させポリエステルイミド前駆体ワニスを作成した。得られた前駆体ワニスの還元粘度 η_{sp}/c は0.35 dl/g（0.5重量%, NMP溶液, 25℃）であった。

【0039】なお、前記の2, 2-ビス〔3, 5-ジメチル-4-（3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ）フェニル〕ドデカン二無水物のIRスペクトルを図4に示す。2950 cm⁻¹、2930 cm⁻¹、2850 cm⁻¹にアルキル基に基づく吸収が、また、1730 cm

cm^{-1} , 1780 cm^{-1} , 1850 cm^{-1} にカルボニル基に基づく吸収が見られる。

【0040】前記ポリエステルイミド前駆体ワニスを濃度3重量%に希釈後、カラーフィルタのオーバーコート膜としてスピンコートし、 210°C 、10分間熱処理した。また、透明電極上に該溶液を更にスピンコートし、同様に加熱処理してポリエステルイミド膜を形成した。

【0041】液晶分子のツイスト角を 240° にするために、上下基板をそれぞれ所定の角度でラビングし、基板間にスペーサを挟んでギャップ $6.0\text{ }\mu\text{m}$ の液晶セルを組立てた。該セルに実施例1と同じ液晶材料を真空封入した。

【0042】カラーフィルタのオーバーコート膜としての平坦性が優れ、カラーフィルタの劣化退色もなく、また、セル特性もしきい値電圧の周波数変化($30\text{ Hz}/500\text{ Hz}$)が 0.99 の値を示し、輝度ムラの低減を図ることができた。なお、ポリエステルイミド膜が不良な基板は、アルカリ中で5分程度のエッチングにより除去、再生することができた。

【0043】〔実施例 4〕合成した1,1-ビス〔4- $(3,4\text{-ジカルボキシベンゾイルオキシ})$ フェニル〕-2-メチルオクタニ二無水物を 0.7 モル%、シクロブタンテトラカルボン酸を 0.3 モル%および2,2-ビス〔4- $(p\text{-アミノフェノキシ})$ フェニル〕ケトン

を 0.5 モル%、1,8-ジアミノオクタニを 0.5 モル%をNMP中で 120°C 、6時間反応させポリエステルエーテルイミド前駆体ワニスを作成した。得られた前駆体ワニスの還元粘度 η_{sp}/c は 0.25 dl/g (0.5 重量%, NMP溶液, 25°C)であった。

【0044】なお、前記の1,1-ビス〔4- $(3,4\text{-ジカルボキシベンゾイルオキシ})$ フェニル〕-2-メチルオクタニ二無水物のIRスペクトルを図5に示す。 2960 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} にアルキル基に基づく吸収が、また、 1730 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} , 1860 cm^{-1} にカルボニル基に基づく吸収が見られる。

【0045】前記ポリエステルイミド前駆体ワニスを濃度5重量%に希釈後、アクティブマトリックス型電極上およびカラーフィルタ上に該溶液をスピンコートし、 220°C 、10分間熱処理して 1000 \AA のポリエステルイミド膜を形成した。その後、液晶分子のツイスト角を 90° 以下のラビングを行い、該基板間にスペーサを挟んでギャップ $7.5\text{ }\mu\text{m}$ の液晶セルを組立てた。該セルに実施例1と同じ液晶材料を真空封入した。

【0046】耐熱性の低いカラーフィルタを用いても前記ワニスの焼付けにより劣化退色することなく、また、ポリエステルイミド膜が不良な基板は、アルカリ中でエッチング除去した。なお、不良ポリエステルイミド膜の除去は10分程度のアルカリ液浸漬で十分である。

【0047】〔実施例 5〕合成した1,1-ビス〔4- $(3,4\text{-ジカルボキシベンゾイルオキシ})$ フェニ

ル〕プロピルシクロヘキサニ二無水物を 0.5 モル%、ビロメリット酸二無水物を 0.5 モル%および2,2-ビス〔4- $(p\text{-アミノフェノキシ})$ フェニル〕オクタニを 0.5 モル%、2,2-ビス〔4- $(p\text{-アミノフェノキシ})$ フェニル〕プロパニの 0.5 モル%をジメチルアセトアミドとジメチルホルムアミド中で -10°C 、15時間反応させポリエステル前駆体ワニスを作成した。得られた前駆体ワニスの還元粘度 η_{sp}/c は 0.41 dl/g (0.5 重量%, NMP溶液, 25°C)であった。

【0048】なお、前記の1,1-ビス〔4- $(3,4\text{-ジカルボキシベンゾイルオキシ})$ フェニル〕プロピルシクロヘキサニ二無水物のIRスペクトルを図6に示す。 2930 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} にアルキル基に基づく吸収が、また、 1730 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} , 1850 cm^{-1} にカルボニル基に基づく吸収がみられる。

【0049】前記ポリエステルイミド前駆体ワニスを濃度5重量%に希釈後、透明電極上に形成した SiO_2 無機膜上に該溶液をオフセット印刷機でコートし、 220°C 、5分間熱処理して 600 \AA のポリエステルイミド膜を形成した。その後、液晶分子のツイスト角を 240° にするために、上下基板をそれぞれの角度でラビングし、基板間にスペーサを挟んでギャップ $6.2\text{ }\mu\text{m}$ の液晶セルを組立てた。該セルに実施例1と同じ液晶材料を真空封入した。

【0050】しきい値電圧の周波数変化($30\text{ Hz}/500\text{ Hz}$)は 0.99 を示し輝度ムラの低減を図ることができた。更に、位相板を付設して白黒表示の液晶表示装置とした。なお、不良ポリエステルイミド膜の除去は5分程度の浸漬で十分である。

【0051】〔実施例 6〕前記各実施例は、液晶表示装置に用いた場合について述べたが、各種の電子装置に適用した場合の具体例を図面を用いて説明する。

【0052】図7は、多層配線構造を有するLSIの模式断面図である。半導体素子7の表面に SiO_2 絶縁膜8を設け金属被膜を形成し、これをエッチング法で不要部分の金属被膜を除去して、所望の配線パターンを有する第1の配線9を設ける。該配線9は SiO_2 膜8の所定の個所に設けたスルーホールを介して半導体素子7と電気的に接続される。次に、実施例1で用いたポリエステルイミド前駆体ワニスをスピンコートし、最終温度 220°C でポリエステルイミド膜10を形成後、金属被膜からなる第2の配線9'と第1の配線9とを電気的に接続することによって回路を形成しLSIを得た。また、該LSIはその表面にエポキシ樹脂11の保護層を設けた。

【0053】上記LSIは、ポリエステルイミド膜10の硬化温度が 220°C と低いので、金属(アルミ)配線層に加わる熱応力が小さいためにストレスマイグレーションの発生も少ない。

【0054】図8は α 線遮蔽層を有する半導体メモリ素子の模式断面図である。シリコンチップから成るメモリ素子13が基板12上に固着され、メモリ素子13はボンディングワイヤ14によって外部に電氣的に接続されている。上記メモリ素子13の表面に、前記実施例2のポリエステルイミド前駆体ワニスをスピンコートし、220℃で硬化して α 線遮蔽層15を形成した。ストレスマイグレーションの発生は認められなかった。

【0055】図9は薄膜磁気ヘッドの模式断面図である。基板16上に下部アルミナ17、下部磁性体18およびギャップアルミナ19が形成されており、導体コイル20を、前記実施例3のポリエステルイミド前駆体ワニスをスピンコートし、220℃で硬化して層間絶縁膜21で絶縁した。この上部に磁性体18'を設けた。上記ポリエステルイミドの硬化による前記導体コイル20の劣化もなく、平坦性の優れた層間絶縁膜21を有する薄膜磁気ヘッドが得られた。

【0056】図10は磁気バブルメモリ素子の模式断面図である。ガーネット基板22上にコンダクタ25を設け、その上に前記実施例4のポリエステルイミド前駆体ワニスをスピンコートし、200℃で硬化してポリエステルイミド絶縁膜23を形成し、その上にパーマロイ24を形成後、通常の手法でパターン化を行った。コンダクタ25の劣化が防止され、該磁気バブルメモリ素子のストレスマイグレーションの発生は認められなかった。

【0057】図11は高密度配線板の模式断面図である。シリコンウェハ基板26上に熱酸化SiO₂膜27が形成されており、該膜上に第1の銅配線29が形成されている。そして、絶縁膜28を介して第2の銅配線29が形成され、更にその上に絶縁膜28が形成されている。Cr/Ni/Au膜30を介してPb/Sn電極31が設けられている。上記絶縁膜28として前記実施例5のポリエステルイミド前駆体ワニスをスピンコート後、200℃で硬化したポリエステルイミドでパターン膜を形成した。本実施例の高密度配線板の銅配線は、カルボン酸による銅溶解が抑制され、また、膜の劣化も認められなかった。

【0058】図12はフレキシブルプリント板の模式断面図である。銅箔に直接前記実施例1のポリエステルイミド前駆体ワニスを塗布し、低温硬化でポリエステルイミド膜の絶縁膜33を形成後、銅箔を所定のパターン状にエッチングして配線層32を形成し、フレキシブルプリント板を作成した。絶縁膜33を200℃で形成したために、銅箔の酸化劣化が抑制され、銅箔との接着強度の大きなフレキシブルプリント板が得られた。

【0059】図13はLSI搭載プリント配線板の模式断面図である。金属製基板34にフィルムキャリア方式でLSI39が埋設され、該LSIは半田バンプに半田ボール36を介して銅配線35と接続されている。キャリアフィルム37とは導電部以外は層間絶縁膜40によ

って絶縁されている。そして、端子38によって外部と接続される。該層間絶縁膜40に前記実施例2のポリエステルイミド前駆体ワニスをスピンコートにより形成し、200℃硬化した。銅によるポリエステルイミド膜の劣化等は認められなかった。

【0060】〔比較例1〕3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物1.0モル%および4,4'-ジアミノジフェニルエーテル1.0モル%をNMP中で5℃、5時間反応させポリイミド前駆体ワニスを作成した。得られた前駆体ワニスの還元粘度 η_{sp}/c は0.38dl/g(0.5重量%, NMP溶液, 25℃)であった。

【0061】上記前駆体ワニスを4重量%に希釈後、図3に示すカラー液晶表示装置の酸化インジウム透明電極上にスピンコートし、250℃、30分熱処理して700Åのポリイミド膜を形成した。液晶分子のツイスト角を260度にするために、上下基板をそれぞれの角度でラビングを行い、基板間にスペーサを挟んでギャップ6.0 μ mの液晶セルを組立てた。該液晶セルに前記実施例1と同じ液晶材料を真空封入した。付設されているカラーフィルタは劣化退色し、また、該液晶セルのしきい値電圧の周波数変化(30Hz/500Hz)は0.95であった。セルは輝度ムラの発生が認められた。また、ポリイミド膜が不良な基板をアルカリ中でエッチングしたが、剥離するのに30分要した。

【0062】なお、上記を220℃、5分で硬化したものは、カラーフィルタの劣化退色はなかったがイミド化率が50%以下で、250℃硬化時よりも更に多くの輝度ムラが発生した。

【0063】〔比較例2〕3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を1.0モル%および1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンを1.0モル%とを、前記比較例1と同様にしてポリイミド前駆体ワニスを作成した。これを用いて比較例1と同様に液晶セルを作成した。付設のカラーフィルタは劣化退色し、該液晶セルの輝度ムラが発生した。また、ポリイミド膜が不良な基板をアルカリ中でエッチングしたが、剥離するのに30分要した。

【0064】なお、上記を220℃、5分で硬化したものは、カラーフィルタの劣化退色はなかったがイミド化率が50%以下で、250℃硬化時よりも更に多くの輝度ムラが発生した。

【0065】〔比較例3〕比較例1で用いたポリイミド前駆体ワニスを、図7のLSIの半導体素子7の層間絶縁膜10として適用し250℃で硬化した。また、図8の半導体メモリ素子の α 線遮蔽層15に適用し250℃で硬化した。

【0066】これらは硬化温度が250℃と高いためアルミ配線層に加わる熱応力が大きくなり、ストレスマイ

グレーションが発生した。

【0067】〔比較例 4〕比較例2で用いたポリイミド前駆体ワニスを、図9に示す薄膜磁気ヘッドの層間絶縁膜21、図10の磁気バブルメモリ素子の絶縁膜23、フレキシブルプリント基板の絶縁膜33に適用し、250℃で硬化した。その結果、導体コイル、パーマロイおよび銅板等が劣化した。

【0068】

【発明の効果】本発明のポリイミドは、220℃以下の温度で、短時間に硬化してイミド化率90%以上とすることができる。また、該ポリイミド皮膜は容易にエッチングすることができるので、不用な皮膜の除去等も容易である。従って、膜不良基板の再生が容易となり、製品の歩留りを向上することができる。

【0069】また、各種の電子装置の絶縁膜、バッファコート膜等に用いた場合、ストレスマイグレーション等の発生を抑制できるので、品質の優れた電子装置を提供することができる。

【0070】特に、液晶表示装置の配向膜として輝度ムラの発生が少なく、また、付設されているカラーフィルタ膜の劣化退色を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】2,2-ビス〔4-〔3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ〕フェニル〕トリデカン二無水物の赤外線吸収スペクトルである。

【図2】1,1-ビス〔4-〔3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ〕フェニル〕シクロヘキサン二無水物の赤外線吸収スペクトルである。

【図3】カラー液晶表示装置の模式断面図である。

【図4】2,2-ビス〔3,5-ジメチル-4-〔3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ〕フェニル〕ドデカン*

*二無水物の赤外線吸収スペクトルである。

【図5】1,1-ビス〔4-〔3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ〕フェニル〕-2-メチルオクタン二無水物の赤外線吸収スペクトルである。

【図6】1,1-ビス〔4-〔3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ〕フェニル〕プロピルシクロヘキサン二無水物の赤外線吸収スペクトルである。

【図7】多層配線構造を有するLSIの模式断面図である。

10 【図8】α線遮蔽層を有する半導体メモリ素子の模式断面図である。

【図9】薄膜磁気ヘッドの模式断面図である。

【図10】磁気バブルメモリ素子の模式断面図である。

【図11】高密度配線板の模式断面図である。

【図12】フレキシブルプリント板の模式断面図である。

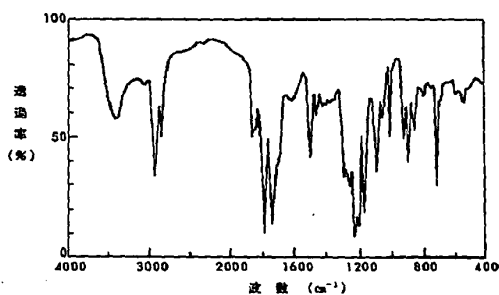
【図13】LSI搭載プリント配線板の模式断面図である。

【符号の説明】

1…ガラス基板、2…カラーフィルタ、3…オーバーコート膜、4…電極、5…配向膜、6…液晶層、7,34…基板、8…SiO₂膜、9,32…配線層、10…ポリエステルイミド膜、11…エポキシ樹脂、12,16,22,26…基板、13…メモリ素子、14…ボンディングワイヤ、15…α線遮蔽層、17…下部アルミナ、18…磁性体、19…ギャップアルミナ、20…導体コイル、21,33,40…絶縁膜、22…基板、23,28…絶縁膜、24…パーマロイ、25…コンダクタ、27…SiO₂膜、29,35…銅配線、30…Cr/Ni/Au膜、31…Pb/Sn電極、36…半田ボール、37…キャリアフィルム、38…端子、39…LSI。

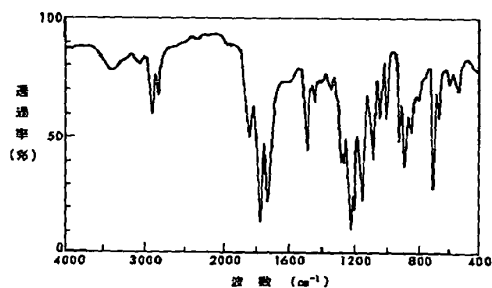
【図1】

図 1

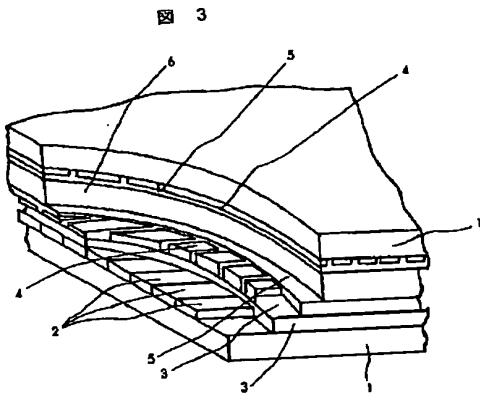


【図2】

図 2

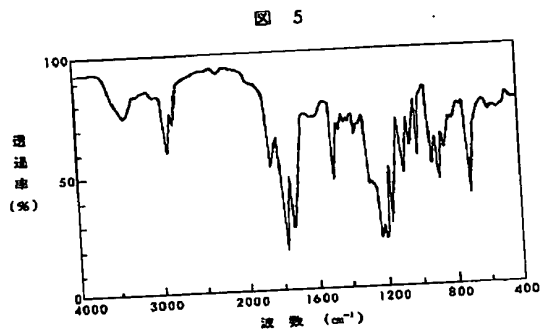


【図3】



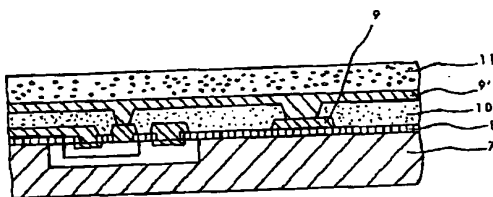
- 1 ガラス基板
2 カラーフィルタ
3 オーバーコート膜
4 電極
5 配向膜
6 液晶層

【図5】



【図7】

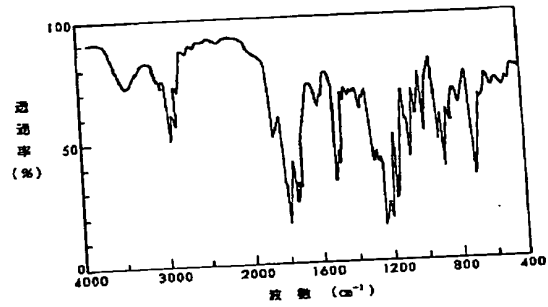
図 7



- 7 基板, 8 SiO₂膜
9 配線層, 10 ポリエーテルイミド膜
11 エポキシ樹脂, 11 エポキシ樹脂

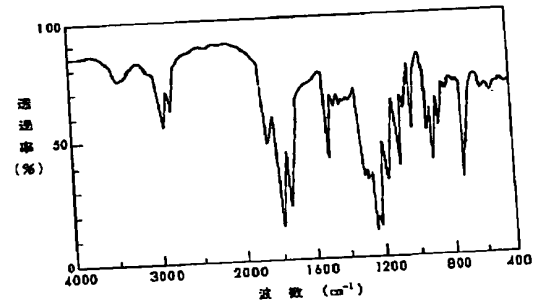
【図4】

図 4



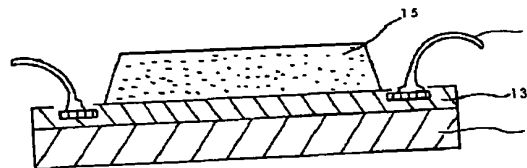
【図6】

図 6



【図8】

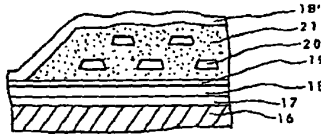
図 8



- 12, 16 基板, 13 メモリ素子,
14 ボンディングワイヤ, 15 溶接層,
17 下部アルミナ, 18, 18' 誘電体,
19 ギャップアルミナ, 20 導体コイル,
21 絶縁膜

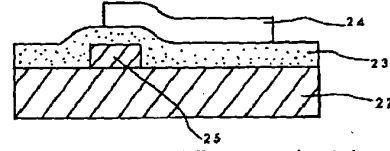
【図9】

図 9



【図10】

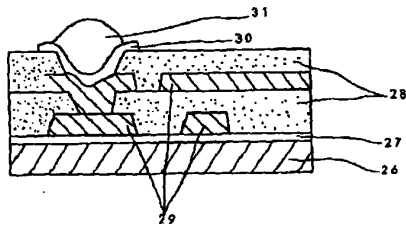
図 10



22.....基板, 23.....絶縁膜, 24.....パーマロイ,
25.....コンダクタ, 26.....基板, 27..... SiO_2 膜,
28.....絶縁膜, 29.....配線線, 30.....Cr/Ni/Au膜,
31.....Pb/Sn電極

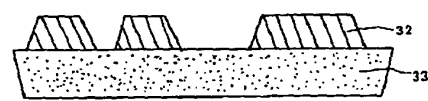
【図11】

図 11



【図12】

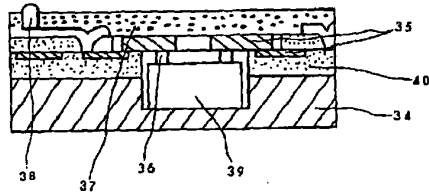
図 12



32.....配線層, 33.....絶縁膜, 34.....基板,
35.....銅配線, 36.....半田ボール, 37.....キャリアフィルム
38.....電子, 39.....LSI, 40.....絶縁膜

【図13】

図 13



フロントページの続き

(51)Int.Cl.³

H 0 1 L 21/312

H 0 5 K 1/03

識別記号

片内整理番号

B 8518-4M

L 7011-4E

F I

技術表示箇所

(72)発明者 中田 忠夫

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 近藤 克己

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 大原 周一

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 長谷川真二

千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所茂原工場内